

(54) **ULTRAVIOLET-ABSORBING AMINO COMPOUND AND COATING AND COATED PRODUCT CONTAINING THE SAME**

- (11) 55-45760 (A) (43) 31.3.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-119965 (22) 28.9.1978
 (71) TOYODA CHUO KENKYUSHO K.K.(1) (72) MORISHI KUROBE(5)
 (51) Int. Cl³. C08G14/02, C08L101/00, C09D7/12 // (C08L101/00, C08L61/26)

PURPOSE: Title compound that is made by reaction of a di- or tetrahydrophenyl group-containing compound that has the light-absorption maximum in the range from 300~400m wave length, a compound containing amino group and formaldehyde in the presence of an alcohol, thus being used as a outdoor durable coating.

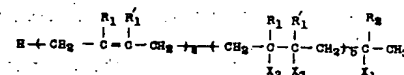
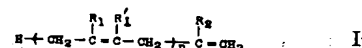
CONSTITUTION: A thermosetting synthetic resin coating contains, as the vehicle, (A) 5~50wt% of a synthetic resin containing hydroxyl, carboxyl, and other groups, (B) an ultraviolet-absorbing amino compound that is prepared by reaction between (a) a compound having the light absorption maximum in the range from 300~400m μ and a mono-, di- or tetrahydrophenyl group, (b) an amine-containing compound and (c) formaldehyde in the presence of at least one of alcohols. The compound (A) is, e.g., a hydroxybenzophenone as 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone.

(54) **ADDITION PRODUCT OF PHENOL OR CATECHOL TO CO-OLIGOMER OF BUTADIENE OR ISOPRENE AND α -OLEFIN AND ITS PRODUCTION**

- (11) 55-45761 (A) (43) 31.3.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-120043 (22) 28.9.1978
 (71) SUMITOMO KAGAKU KOGYO K.K. (72) YOSHINOBU MATSUDA(1)
 (51) Int. Cl³. C08C19/00, C07C37/14, C07C39/19

PURPOSE: The reaction of an oligomer of butadiene or isoprene bearing ethylene or propylene on terminals with phenol or catechol gives title adduct having high oil, hot water and chemical resistances and high electrical insulation:

CONSTITUTION: The reaction of 1 part by wt of oligomer of butadiene or isoprene having ethylene or propylene on terminals of formula I (R_1, R_1' are H or methyl but not methyls at the same time; R_2 is H, methyl; n is 1~40) with 0.1~10 parts of phenol or catechol is effected in the presence of a Friedel-Craft catalyst at 10~200°C to give said adduct.

(54) **POLYETHYLENE FILM FOR AGRICULTURAL APPLICATION**

- (11) 55-45762 (A) (43) 31.3.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-120045 (22) 28.9.1978
 (71) SEKISUI KAGAKU KOGYO K.K. (72) KAZUHIKO KAMIYOSHI(3)
 (51) Int. Cl³. C08L23/06, A01G13/02

PURPOSE: Polyethylene film for agricultural application that is made of a low density polyethylene in which the ratio of the weight-average molecular weight to the number-average molecular weight and the content of vinylidene group in the molecular chains are specified, thus showing high weathering resistance.

CONSTITUTION: A commercially available low-density polyethylene is divided into a plurality of portions from low molecular parts to high molecular ones and both of low molecular and high molecular weight portions or either of them are removed. A low-density polyethylene satisfying the equation: $1 < \text{Mw}/\text{Mn} \leq 4 - 10N$, where Mw is weight-average molecular weight, Mn is number-average molecular weight and N is the number of vinylidene groups per 1000 of carbon atoms in the molecule, is used to form films.

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭55-45761

⑤ Int. Cl.³
C 08 C 19/00
C 07 C 37/14
39/19

識別記号

庁内整理番号
7823-4 J
6742-4 H

④ 公開 昭和55年(1980)3月31日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭ ブタジエンあるいはイソブレンと α -オレフ
インの共低重合体のフェノールあるいはカタ
コール付加物およびその製法

② 特 願 昭53-120043

② 出 願 昭53(1978)9月28日

② 発 明 者 松田芳信

② 発 明 者 茨木市桑田町2-1
安井誠明
宝塚市中山桜台3丁目11の10
② 出 願 人 住友化学工業株式会社
大阪市東区北浜5丁目15番地
② 代 理 人 弁理士 木村勝哉 外1名

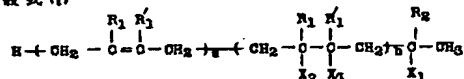
明 細 書

1. 発明の名称

ブタジエンあるいはイソブレンと α -オレフ
インの共低重合体のフェノールあるいはカタコ
ール付加物およびその製法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 (I)



(式中、 R_1 、 R_1' は水素またはメチル基で、
同時にメチル基になることはない。 R_2 は水
素またはメチル基である。 X_1 はフェノール
あるいはカタコール基である。 X_2 、 X_3 は
水素あるいは X_1 でどちらかが必ず X_1 である。
 n および m は $n = m + 1$ 、 $1 \leq n \leq 40$ 、
 $0 \leq m$ の整数である。)

で示されるブタジエンあるいはイソブレンの
低重合体の末端にエチレンあるいはプロピレ
ンを結合したもののフェノールあるいはカタ
コール付加物。

(1)

(2) 一般式 (I) において $n = 0$ で R_2 が水素である
特許請求の範囲第1項記載のフェノールある
いはカタコール付加物。

(3) 一般式 (I) において $n = 0$ で R_2 がメチル基で
ある特許請求の範囲第1項記載のフェノール
あるいはカタコール付加物。

(4) 一般式 (I) において $n = 0$ 、 R_1 、 R_1' が水素、
 R_2 が水素またはメチル基である特許請求の範
囲第1項記載のフェノールあるいはカタコ
ール付加物。

(5) 一般式 (I) において $n = 0$ 、 $2 \leq m \leq 10$ 、
 R_1 、 R_1' が水素、 R_2 が水素またはメチル基で
ある特許請求の範囲第1項記載のフェノールあ
るいはカタコール付加物(カルダノールある
いはウルシオール類似化合物)。

(6) 一般式 (I) において $n = 1$ 、 R_2 が水素である
特許請求の範囲第1項記載のフェノールある
いはカタコール付加物。

(7) 一般式 (I) において $n = 1$ 、 R_2 がメチル基で
ある特許請求の範囲第1項記載のフェノール

(2)

あるいはカタコール付加物。

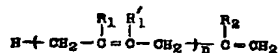
(6) 一般式(1)において $r=1$ 、 R_1 、 R'_1 が水素、 R_2 が水素またはメチル基である特許請求の範囲第1項記載のフェノールあるいはカタコール付加物。

(7) 一般式(1)において $r=2$ 、 R_2 が水素である特許請求の範囲第1項記載のフェノールあるいはカタコール付加物。

(10) 一般式(1)において $r=2$ 、 R_2 がメチル基である特許請求の範囲第1項記載のフェノールあるいはカタコール付加物。

(11) 一般式(1)において $r=2$ 、 R_1 、 R'_1 が水素、 R_2 が水素またはメチル基である特許請求の範囲第1項記載のフェノールあるいはカタコール付加物。

(12) 一般式(1)



(式中、 R_1 、 R'_1 は水素またはメチル基で、同時にメチル基になることはない。 R_2 は水

(3)

重合体の末端にエチレンあるいはプロピレンを結合したもののフェノールあるいはカタコール付加物およびその製法に関するものである。

フェノール類のアルキル誘導体は酸化防止剤、潤滑油、添加剤、可塑剤さらにはフェノール樹脂、防腐剤、殺菌剤、殺虫剤に使用され、洗剤の合成中間体として有機化学工業において重要な位置を占めている。本発明にあげる長鎖のアルキル基を側鎖に持つフェノール類は特にフェノール樹脂として成形、塗層、塗料などに主な用途が見い出されている。

従来、このような長鎖のアルキル基によって修飾されたフェノールとしては、特開昭48-20890、特開昭50-61493、特開昭50-109285、特開昭47-39220に記載が見られるが、いずれも明確な構造を持ったものではない。

本発明の化合物は一般式(1)に示されているように、明確な構造を有する化合物であり、長鎖アルキル基の末端単位にフェノールあるいはカ

(5)

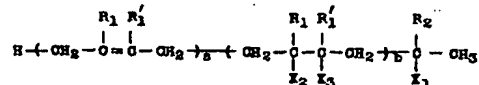
特開昭55-45761(2)

素またはメチル基で、 n は1~40である。)で示される末端にエチレンあるいはプロピレンを結合したブタジエンあるいはイソプレンの低重合体とフェノールあるいはカタコールをフリーデルクラフト型触媒の存在下で反応

させることを特徴とする該低重合体のフェノールあるいはカタコール付加物の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式(1)



(式中、 R_1 、 R'_1 は水素またはメチル基で同時にメチル基になることはない。 R_2 は水素またはメチル基である。 R_1 はフェノールあるいはカタコール残基である。 R_2 、 R'_2 は水素あるいは X_1 でどちらかが必ず X_1 である。

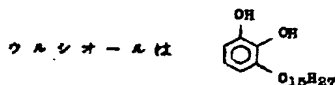
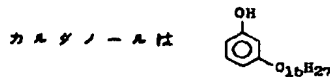
n および r は $n=r+1$ 、 $1 \leq r \leq 40$ 、 $0 \leq n$ の整数である。)

で示されるブタジエンあるいはイソプレンの低

(4)

タコールが結合している。本発明のブタジエンあるいはイソプレンの低重合体の末端にエチレンあるいはプロピレンの結合したもののフェノールあるいはカタコール付加物は新規な化合物である。

本発明の化合物のうち、特に興味深いのは特許請求の範囲第5項記載のカルダノールあるいはウルシオール類似化合物である。



で示されるが、いずれも長鎖アルキルの末端位でフェノールあるいはカタコールと結合している。ウルシオールは古来最も尊重された塗料である漆の主成分であり、合成の試みが種々なされている。特開昭51-54520、特開昭53-85889にブタジエンオリゴマーからのウルシオ

(6)

ル類似物質の合成が述べられているが、明確な構造の記載がなく、又アルキル鎖末端にカタコールが付加しているかどうか不明である。天然樹脂は天然樹脂中に存在する酸化酵素ラッカーゼにより常温で乾燥硬化するという大きな特徴を有するが、酵素による反応の点から考えてアルキル鎖の鎖長など若電の構造が微妙に影響するものと考えられる。実施例3に詳述するように本発明により得られるウルシオール類似物質は明確な構造を持ち、末端単位にカタコールが付加しておりきわめてウルシオールに類似している。カタコールの4位にアルキル基が付加している点などに天然のウルシオールとの違いが存在するが、アルキル鎖中の二重結合が3つあり、飽和アルキル、モノエン、ジエン、トリエンの混合物からなる天然産ウルシオールよりも活性であることが期待される。

本発明の化合物を得るには、ブタジエンあるいはイソプレンの重合に際してヒドロキシステレンを共重合させる(5)の合成法が考えられ

(7)

(式中、 R_1, R_2 は水素またはメチル基で、同時にメチル基になることはない。 R_3 は水素またはメチル基で n は1~40である。)

で示される様な主鎖中に二重結合を有する化合物を主成分とする液状ポリブタジエンあるいは液状ポリイソプレンであり、その特徴は末端にエチレンあるいはプロピレンを連鎖移動剤として使用する所から由来するビニルあるいはイソプロペニル基を有する事である。

もちろんこの方法で得られる液状ポリマーは広い分子量分布をもつものであり、カルダノールやウルシオール類似物質の合成に適合させる為には重合条件を選んでより低重合度の部分を多くし、更に分留することによって分子量分布を狭くすることが望ましい。例えば後に示す実施例1に記述された方法で得られた液状ポリマーは一般式(8)において R_1, R_2 が水素で R_3 がメチル基である化合物を主成分として含むが、精留及びゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにかけることによって次の様な物質を得る

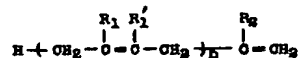
(9)

特開昭55-45761(3)

るが、もっとも一般的には、本発明者達が行ったように、ブタジエンあるいはイソプレンの低重合体を合成し、それにフェノール環を付加する過程を経るのがよい。ブタジエンあるいはイソプレンの低重合体の合成法としては、例えば特開昭49-59755、特開昭49-115189などに示された方法が推奨される。

フェノール化方法としてはオラー (G.A.Olah) の著書「フリーデル・クラフトおよびその関連反応」(「Friedel-Crafts and Related Reactions」) Interscience publishers Inc. の第2巻/4章に詳しく紹介されているが、フリーデル・クラフト型触媒によるアルキレーション反応が推奨される。

本発明に用いる液状重合体としては、例えば特開昭49-59755、特開昭49-115189などに示された方法によって得られたものがあげられる。この方法によって得られる低重合体の例として一般式(10)



(8)

ことができる。

一般式 (10)中の n	※ 分子量	粘度 30°C (cp)	沸 点 (°C)	比 重 d ₂₅	屈折率 n _D ²⁵
2	150	1.5	51 (2mmHg)	0.770	1.449
3	204	4.3	93 ()	0.797	1.458
4	260	5.2	136 ()	0.821	1.466
5	340	10.4	210(0.04mmHg)	0.857	1.504

※蒸気圧透過計

また後の実施例6に記述された方法によって得られた液状ポリマーは一般式(10)において R_1, R_2 がメチル基である化合物を主成分として含むが、精留及びゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにかける事によって次の様な物質を得ることができる。

(10)

一般式 ④中の n	溶 分子 量	粘 度 30°C (cp)	比 重 d ₂₅	屈折率 n _D ²⁵
2	182	3.2	0.782	1.428
3	250	4.7	0.796	1.441
4	321	8.5	0.826	1.453
5	382	37.8	0.861	1.467

※ 蒸気圧浸透計

上記の液状ポリマーとフェノールあるいはカタコールとの反応は通常フリーデルクラフト型触媒の存在下に実施する。フリーデルクラフト型触媒としてはハロゲン化金属のようなルイス酸、ブレンステッド酸、活性アルミナ、カチオン交換樹脂が用いられる。ハロゲン化金属としては、 $AlCl_3$ 、 AlI_3 、 $GeCl_4$ 、 $GeBr_4$ 、 $SbCl_5$ 、 $SbCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $ZnCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 BF_3 、 BO_3 などがあげられ、そのルイス塩基との錯体も用いられる。 BF_3 エーテル錯体や BF_3 フェノール錯体などが好んで使用される。ブレンステッド酸としては H_2SO_4 、 HF 、 H_3PO_4 、 $PhSO_3H$ 、ポリリン酸、

(/ /)

量分布をもった混合物を使用することもある。反応温度は $0^\circ C \sim 200^\circ C$ 、好ましくは $40^\circ C \sim 120^\circ C$ の範囲であるが、液状ポリマーの分子量、溶媒の種類により制限される。触媒の量は反応温度および溶媒濃度の程度に依存するが、 HO_3O_4 (70 wt% 水溶液) 触媒の場合 $50^\circ C \sim 90^\circ C$ においては全反応物に対して 0.01 ~ 0.5 重量パーセント使用する。

反応物の仕込み方法は一括仕込み法も連続添加法も行ないうるが、アルキル化反応の常として攪拌効率を大きくすることが重要である。反応時間は反応温度、溶媒などによって異なるが無溶媒で $50^\circ C$ では、 HO_3O_4 (70 wt%) を 0.05 重量パーセント用いた時、30分~3時間行なう。反応の停止はアミンなどの塩基の添加や多量の水の添加によって行なう。反応終了後、用途によっては未反応物を含ませたまに後続反応を行なわせることもあるが、未反応物の除去が必要な場合には蒸留抽出、減圧蒸留、水蒸気蒸留などの精製手段がとられる。

(/ 3)

OP_3COOH 、ポートルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、 HO_3O_4 などがあげられる。活性アルミナの他、シリカーアルミナ、シリカーマグネシア、シリカージルコニア、さらには活性白土などが使用され、これらを組合わせて使うことも考えられる。溶媒の使用は必ずしも必要ではないが、反応条件を緩和にして分子間反応などの副反応を抑えることが容易となる。多量の極性物質を溶媒として用いることは触媒活性を減じるので好ましくないが、実施例3、4のようにテトラヒドロフランの如きエーテルも溶媒として使用可能である。一般にはニトロベンゼンなどのようなフリーデルクラフト反応に対して不活性な溶媒が使われる。液状ポリマーとフェノールあるいはカタコールの仕込み比は目的とする化合物によって変わるが、通常液状ポリマー/重量部に対してフェノールあるいはカタコールを 0.1 ~ 10 重量部、好ましくは 0.5 ~ 4 重量部とする。液状ポリマーは必ずしも単一分子量の精製物を使用するとは限らず、広い分子

(/ 2)

本発明によって得られるフェノールあるいはカタコールの付加物は引き続いてホルムアルデヒドなどと縮合してワニスとして使用したり、精製してカルダノールあるいはウルシオール代替物として使用することができる。実施例1の反応生成物を未反応物の除去をなし、続いてホルマリン、アンモニアを加えて縮合反応を行なわせたものは「合成」カシューワニスとでもいえ、硬くて光沢があり、耐油性、耐熱油性、耐薬品性にすぐれ電気絶縁性にすぐれており、車両、船舶、建築材、家具の他化学機械の耐薬品塗料、絶縁ワニスなどに使われる。

又、実施例3で得られた化合物は天然のウルシオールにきわめて類似した分子構造をもち、ラッカーに活性であり、従来の同様な試みによる合成ウルシオールに比較して乾燥性および電膜性能がきわめて良好である。実施例3のウルシオール類似物質を天然産の漆/重量部に対して4重量部まで増量剤として添加しても、天然産の乾燥性および電膜性能をほとんど低下

(/ 4)

させず条件によっては硬度、光沢などにおいて天然産物だけのものに優る塗膜が得られる。

又このものは単独でもナフテン酸コバルトなどの乾燥剤を添加すると160℃で15~20分で乾燥硬化し、その塗膜は天然産物の焼付塗膜と比べてなんら遜色が認められない。

以下実施例によって具体的に詳細に説明するが、本発明はこれ等に限定されるものではない。

実施例1

ブタジエンの低重合体は次のようにして合成した。

攪拌用回転子の設置がある100mlのフラスコに、脱水、脱酸素したトルエン20ml、ナフテン酸ニッケルの0.2mol/lトルエン溶液を7.4ml、ブタジエン2g、トリエチルアルミニウムの1mol/lトルエン溶液を14.8ml、トリフェニルホスフィンの0.167mol/lトルエン溶液8.8ml、ベンゾトリクロライドの1mol/lトルエン溶液を7.4ml加え、60℃で30分触媒調合する。

(15)

く。この反応液をウィドマー改良型分留器で減圧蒸留し、ポリマーの濃縮および分別を行ないポリマーを3つの留分に分けた。178℃(2mmHg)の条件で留出せずに残った部分をさらに薄膜流下式分子蒸留装置にかけ、210℃(0.04mmHg)で留出する部分を第4留分とした。分留の結果を表1に示す。

表1 濃縮ポリマー分留結果

留分名	分留条件		留出量		※1 粘度 30℃ sp	※2 分子量
	℃	mmHg	g	wt%		
第1留分	51~56	28~2	97.8	25.9	1.5	150
2	61~98	2	86.65	22.9	4.3	205
3	130~178	2	78.7	20.8	5.2	260
4	210	0.04	67.6	17.5	10.4	340
留残	—	—	37.45	10.8	33.7	408

※1 D型粘度計

※2 蒸気圧渗透計

(17)

特開昭55-45761(5)

次に攪拌羽根のついた耐圧20kg/cm²の3号のステンレス製オートクレーブに脱水、脱酸素したトルエン400gを入れ、上で調合した触媒液を加える。

続いて脱水して蒸留した無水のブタジエンを50g、脱水した無水のプロピレン100gを加え、60℃に昇温する。別に1号の耐圧20kg/cm²のステンレス製オートクレーブに脱水して蒸留した無水のブタジエンを400g、脱水した無水のプロピレン160gを加えたものを用意しておき、3号のオートクレーブが60℃に昇温してから30分目ごと70gずつ1号のものからブタジエン及びプロピレンを分割添加し、合計5時間重合する。室温まで冷却し、未反応のプロピレン及びブタジエンをバージし、イソプロピルアルコールのトルエン溶液(2mol/l溶液)を14.8ml加え、10分間攪拌することによって重合を停止した。内容物をビーカーに取り出し、一夜放置した後、沈殿析出した触媒を伊通し除

(16)

各留分をガスクロマトグラフィー及びゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにかけることによって、第1留分は一般式(Ⅰ)の $\alpha=2$ 、第2留分は $\alpha=3$ 、第3留分は $\alpha=4$ 、第4留分は $\alpha=5$ および6の成分よりなることが確認された。蒸気圧渗透計による分子量の測定結果も得留が行なわれていることを裏付けている。又、各留分の赤外スペクトル分析を行なったところ、1,2-ポリブタジエンの赤外スペクトルにおいて観測される906cm⁻¹のビニル基の吸収にかわって896cm⁻¹にビニリデン基に基づく吸収が見られた。従って、生成ポリマー中には、実質的に側鎖にビニル基は存在せず、分子末端は一般式(Ⅰ)に示した様にビニリデン基になっていることが認められた。

このようにして得た第2留分(ブタジエン3単位とプロピレン1単位とからなる化合物)のフェノール付加反応は以下のようにして実施した。

(18)

攪拌翼、温度計および冷却管をつけた200 mlの4つ口フラスコに上記の第2留分40 g、フェノール40 gを加えた後、器内を窒素置換し、内温を50℃に設定する。攪拌下(900 rpm)に通塩素酸(70 wt %水溶液)をマイクロシリンジにて34.2 ml 1時に添加する。反応液は褐色に着色する。

大きな発熱が見られ1分後には内温は60℃に達するが、すぐにかさまり10分後には50℃に戻る。50℃でさらに15分間反応を続けた後、トリエチルアミンを0.4 ml添加することにより反応を停止した。トリエチルアミンの添加時白濁を生じ反応液の褐色が弱まり黄色透明となる。少量サンプリングし、ガスクロマトグラフィーによりフェノールおよびブタジエン-プロピレンコオリゴマー反応率を求めた。フェノールの反応率は25.7%、コオリゴマーの反応率は53.6%でありコオリゴマー/分子あたり平均/分子のフェノールが付加したことになる。反応液を希釈しをが

(17)

ーに見られた δ 4.65の末端ビニリデン基にもとづく吸収が消失しており、 δ 6.5~7.2にベンゼン核プロトンによる吸収が対称性のよいmultipletとなって観測される。又 δ 1.0にベンゼン核の β 位のメチル基にもとづくと考えられる吸収が認められる。ベンゼン核プロトンの積分強度の大きさからこの化合物がコオリゴマー/分子にフェノールが/分子付加したものであることが確認された。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを測定すると原料コオリゴマー(得出量100%)のピークに代わって得出量76%に単一ピークが現われる。従ってこの化合物はコオリゴマー/分子あたり2分子以上のフェノールが付加したものや分子間の架橋によって高分子量化したものは含まれていない。

以上の分析の結果、得られた化合物は一般式(1)において $a=3$ 、 $b=0$ 、 $n=a+b=3$ で、 R_1 、 R_2 が水素で R_3 がメチル基で示されるブタジエン3単体の末端にプロピレンが結

(21)

らメタノールを加えコオリゴマーのフェノール付加物を沈殿させる。この操作を3回繰り返すことにより、残および大部分の未反応フェノールをメタノールにより抽出除去する。残いて減圧蒸留することによって未反応のコオリゴマーを留去し黄色透明な液状物を25 g得た。このものを元素分析すると δ 84.23、 δ 10.01であり、コオリゴマー/分子にフェノール/分子付加した化合物に対する計算値 δ 84.56、 δ 10.07、0.537とよい一致を示した。岩塩基の間にはさんで液膜とし赤外線吸収スペクトルを測定したところ、原料コオリゴマーに見られた 896 cm^{-1} のビニリデン基にもとづく吸収は消失しており、それに代わって 3400 cm^{-1} (フェノール性水素基 ν_{OH})、 1590 cm^{-1} および 1490 cm^{-1} (ベンゼン核)、 1360 cm^{-1} (フェノール性水素基 δ_{OH})、 1220 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$)および 900 cm^{-1} 以下にフェノール核の面外変角振動に関する吸収が観測された。IRスペクトルの測定によれば原料オリゴマ

(20)

合したもののフェノール付加物であることが判明した。

実施例2

実施例1で得たブタジエン-プロピレンコオリゴマーの第4留分(ブタジエン5単位とプロピレン1単位とからなる化合物とブタジエン6単位とプロピレン1単位とからなる化合物の//混合物)についても同様な方法でフェノール付加反応を行なった。反応は50℃で/時間/5分、その後50℃に昇温してさらに/時間/5分続けた。反応途中にも少量、サンプリングし実施例1と同様な分析を行なった。結果を表1に示す。

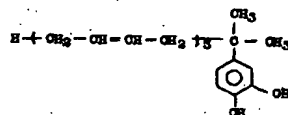
(22)

より、付加位置は4位であるとえられる。
 NMRスペクトルでは $\delta 4.65$ の末端ビニリデン基の吸収の消失と $\delta 6.6 \sim 6.65$ のベンゼン環プロトンの出現が明瞭にとらえられる。 $\delta 5 \sim 6$ のオレフィンプロトンの他にブロードな吸収が認められるが、重水置換によって消失し $\delta 4.7$ にHDOと思われるピークが現われるのでフェノール性の水酸基と考えられる。 $\delta 1.3$ に大きな吸収が現われるが、タービブテルカチオールのメチル基の吸収位置と一致する。又、ベンゼン環プロトンの吸収も二峰性パターンを示し、タービブテルカチオールのスペクトルとよく一致する。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーでは、原料コオリゴマー（溶出量100 ml）のピークに代わって溶出量75 mlに単一ピークが現われる。従ってこの化合物はコオリゴマー1分子あたり2分子以上のカタコールが付加したもののや分子間の架橋によって高分子量化したものは含まれていない。以上の分析の結果から

(27)

特開昭55-45761(B)

上で得られた化合物は



であり、一般式(1)において $a=3$ 、 $b=0$ 、 $n=a+b=3$ で R_1 、 R_2 が水素、 R_3 がメチル基で示される、ブタジエン3骨体の末端にプロピレンが結合したもののカタコール付加物であることが判明した。

実施例4

実施例1で得たブタジエン-プロピレンコオリゴマーの第4番目のカタコール付加物の合成を実施例3に準じて行なった。反応は50℃で30分、その後反応条件で純け合計5時間反応させた。結果を表2に示す。

(28)

反応物	反応時間 (hr)	元素分析		
		C (%)	H (%)	N (%)
コオリゴマー (純け物)	20	77.9	51.2	1.1
カタコオリゴマー (純け物)	20	77.9	51.2	1.1
カタコオリゴマー (純け物)	20	77.9	51.2	1.1
カタコオリゴマー (純け物)	20	77.9	51.2	1.1
カタコオリゴマー (純け物)	20	77.9	51.2	1.1
カタコオリゴマー (純け物)	20	77.9	51.2	1.1
カタコオリゴマー (純け物)	20	77.9	51.2	1.1
カタコオリゴマー (純け物)	20	77.9	51.2	1.1
カタコオリゴマー (純け物)	20	77.9	51.2	1.1
カタコオリゴマー (純け物)	20	77.9	51.2	1.1

(29)

上記生成物の赤外吸収スペクトルで、 876 cm^{-1} のビニリデン基の吸収が消失する他に、反応時間の経過につれて、 3400 cm^{-1} 、 1400 cm^{-1} 、 1190 cm^{-1} 、 1360 cm^{-1} 、 1250 cm^{-1} 、 1210 cm^{-1} 、 1190 cm^{-1} 、 1100 cm^{-1} 、 860 cm^{-1} 、 800 cm^{-1} 、 780 cm^{-1} 、 730 cm^{-1} の吸収強度が増大し、 960 cm^{-1} のトランス二重結合に関する吸収強度が減少した。NMRスペクトルにおいては $\delta 4.65$ の末端ビニリデン基の吸収が消失し、反応時間の経過につれて $\delta 5.33$ ($-OH-$)、 $\delta 2.67$ ($-OCH_2-O-$)の吸収強度の減少と、 $\delta 6.5 \sim 7.2$ (ベンゼン環プロトン)、 $\delta 1.65$ ($-OCH_2-O-$)、 $\delta 1.34$ ($-OCH_3-$)の吸収強度の増大が観察された。このような分析の結果、反応時間の経過につれて末端ビニリデン基に加えて内部の二重結合にもカタコールが付加してゆくことが判明した。得られた化合物は一般式(1)において $a=5$ 、 $b=0$ 、 $n=a+b=5$ と $a=6$ 、 $b=0$ 、 $n=a+b=6$ の混合物であり、化合物3は $a=4$ 、 $b=1$ 、

(30)

$n = a + b = 5$ と $a = 5$, $b = 0$, $n = a + b = 6$ の混合物であることがわかる (R_1 , R_2 は水素で R_3 はメチル基)。

実施例 5

エチレンが結合したブタジエンの低重合体は次のようにして合成した。

触媒の調合は撹拌用回転子の絶縁がある 100 ml のフラスコに脱水、脱酸素したトルエン 10 ml、ナフテン酸ニッケルの 0.2 mol / 8 トルエン溶液を 1.5 ml、ブタジエン 1 g、トリエチルアルミニウム 1 mol / 8 トルエン溶液を 3 ml、トリフェニルホスフィンの 0.167 mol / 8 トルエン溶液を 1.8 ml、ベンゾトリクロライドの 1 mol / 8 トルエン溶液を 1.5 ml 加え、60℃で30分間撹拌混合した。次に撹拌羽根のついた耐圧 20 kg/cm² の 1.5 l のステンレス製オートクレーブに脱水、脱酸素したトルエン 206 g を入れ、上で調合した触媒液を加える。洗いで脱水して蒸留した無水のブタジエンを 5.8 g 加え、オートク

(31)

割合	分子重	密度		分 子 重	分 子 重	分 子 重	分 子 重
		g/cm ³	g/cm ³				
1.942	0.745	1.35	16.4	7.2	6	70~87	1
1.454	0.792	96	19.5	8.6	0.6	80~82	2
1.480	0.819	280	14.5	6.4	0.35	86~145	3
1.972	0.887	476	25.0	11.0			4

(33)

特開第55-45761(公)

レーブのバルブを密閉する。オートクレーブの冷却をはずし昇温を開始し、反応温度を 20℃に設定する。その際、あらかじめ継続しておいたエチレンポンプよりエチレンを導入し、反応温度 20℃において 4.5 kg/cm² の圧力を保って合計 4 時間反応を行なわせた。未反応のブタジエン及びエチレンをバージし、重合を停止させた後、蒸留し 4 4 4 の液状ポリマーを得た。粘度は落球式粘度計で 10 センチポイズ (25℃) であった。得られたポリマーを実施例 1 と同様の装置を使って分別蒸留した。結果を表 3 に示す。

分子重は蒸気圧浸透計で測定した。

得られたポリマーの赤外吸収スペクトルには 906 cm⁻¹ にピークがあり、エチレンに由来するビニル基が末端にあることを示している。各割合について NMR スペクトルを測定した。結果を表 4 に示す。

(32)

表 4

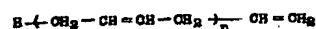
割合	δ (ppm)	プロトン数				
		5.3	4.63	2.62	2.0	1.67
1	実測値	5	1.8	2.2	4	3
	理論値 (C ₁₀ H ₁₆)	5	2	2	4	3
2	実測値	7.2	1.9	2.2	7.7	3
	理論値 (C ₁₄ H ₂₂)	7	2	2	8	3
3	実測値	9.1	1.8	2.3	11.6	3.2
	理論値 (C ₁₈ H ₂₈)	9	2	2	12	3

註：表 5 に各 δ 値 (ppm) のプロトンの帰属を示す。

表 5

δ (ppm)	5.3	4.63	2.62	2.0	1.67
プロトンの種類	-CH=CH-	CH ₂ =C-	-C=CH ₂ -	-CH ₂ -C-	CH ₃ -C-

表 4 中の理論値は、構造式



(34)

において、第1番分は $n=2$ 、第2番分は $n=3$ 、第3番分は $n=4$ であると仮定した時の数値である。

さらに各番分のガスクロマトグラフィー及びゲルパーミエーションクロマトグラフィーをとることによって各番分が単一成分よりなることを確認した。以上の分析の結果、第1番分はブタジエン2単位とエチレン1単位からなる化合物、第2番分はブタジエン3単位とエチレン1単位からなる化合物、第3番分はブタジエン4単位とエチレン1単位からなる化合物であることが明らかである。各番分について実施例1および3に準じてフェノールあるいはカテコール付加反応を行なった。

上記の第3番分（ブタジエン4単位とエチレン1単位とからなる化合物）のフェノール付加物の合成について表6に示す。

反応は70℃で1時間、その後100℃に昇温してさらに5時間続けた。反応容器には脱水したトルエンを使用した。

(35)

化 合 物		1	2
元素分析	1/分子中のC原子数	1.0	2.0
	H	10.02	9.28
	C	85.17	83.28
ガスクロ分析	ブタジエン/エチレン (モル比)	1.0	2.0
	ブタジエン (モル比)	42.7	64.5
	エチレン (モル比)	17.6	39.1
	反応時間 (hr)	1	5
反応させる本	反応時間 (70℃)	1.5	
	反応時間 (100℃)	20	
	フェノール	2	
	カテコール (モノ単位)	2	

(36)

上記生成物の赤外吸収スペクトルには原料コポリマーにみられた 906 cm^{-1} のビニル基の吸収が消失する他、反応時間の経過につれて 3600 cm^{-1} 、 1570 cm^{-1} 、 1470 cm^{-1} 、 1360 cm^{-1} 、 1220 cm^{-1} および 900 cm^{-1} 以下の吸収強度が増大し 960 cm^{-1} のトランス二重結合の吸収強度が減少した。

IRスペクトルでは 8.63 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) が消失し、反応時間の経過につれて 8.53 ($-\text{CH}=\text{CH}-$)、 8.20 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$) の吸収強度が減少し 8.165 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$)、 8.132 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$) の吸収強度が増大した。従って反応時間の経過につれて末端ビニル基に加えて、内部の二重結合にもフェノールが付加してゆくことが判明した。

以上の分析から化合物Aは一般式(1)において $a=4$ 、 $b=0$ 、 $c=a+b=4$ の化合物であり化合物Bは $a=3$ 、 $b=1$ 、 $c=a+b=4$ の化合物であることがわかった。

(M_1 、 M_2 、 M_3 はすべて水素である)

(37)

実施例6

インプレンの低重合体は次のようにして合成した。

撹拌用磁石子の使用のある100mlのフラスコに、無水のトルエン20ml、ナフタン酸ニッケルの 0.2 mol/l のトルエン溶液を3.64ml、脱水無水したインブレン27、エチルアルミニウムセスキクロライドの 0.97 mol/l のトルエン溶液を8.0ml、トリフェニルホスファインの 0.02 mol/l のトルエン溶液を7.27mlを加え-30℃で30分間触媒調合する。次に撹拌羽根の付いた耐圧20 kg/cm^2 の1.54のステンレス製オートクレーブに、この触媒溶液を加え、無水のトルエンを190ml、脱水無水した無水のインブレン270、無水のプロピレン6.8gを加え、60℃で7時間重合する。実施例1と同様にして反応を停止した触媒溶液を割合して22.5gのポリマーを得た。粘度は30℃で13.3センチポイズであった。

得られたポリマーを実施例1と同様の装置

(38)

を使ってポリマーの分別を行なった。各成分のガスクロマトグラフィー及びゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーをとることによって第1成分はイソブレン2単位とプロピレン1単位とからなる化合物、第2成分はイソブレン3単位とプロピレン1単位とからなる化合物、第3成分はイソブレン4単位とプロピレン1単位とからなる化合物であることを確めた。各成分の物性を表7に示す。

上記の第2成分（イソブレン3単位とプロピレン1単位とからなる化合物）のフェノール付加物の合成は実施例1に準じて行なった。イソブレン-プロピレンコオリゴマー20g、フェノール20g、トルエン40g、p-トルエンスルホン酸0.3gを仕込み、80℃で2時間反応した後、トリエチルアミンで反応を停止した。ガスクロマトグラフィーによるとフェノールの反応率が28.4%、コオリゴマーの反応率が70.6%であった。水洗および減圧蒸留すると暗褐色の液状物が1.5g得られ

(39)

昭和53-45761(11)

た。元素分析値はC 84.56、H 10.94であった。コオリゴマー1分子にフェノール1分子付加した化合物に対する計算値C 84.71、H 10.59、0.47とよく一致した。赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトルから末端のイソプロペニル基が消失していることが判明した。

従って、この化合物は一般式(1)において $n=3$ 、 $b=0$ 、 $c=a+d=3$ で、 R_1 、 R_2 がメチル基のフェノール付加物である。



(40)

成分名	分離条件 ℃	抽出量 g	抽出率 wt%	比重 (20℃)	分子重	比重 d ₄ ²⁰	元素分析 C, H
第1成分	50~100	2	12.8	3.2	182	0.782	1.425
2	110~165	2	32.3	4.7	250	0.776	1.441
3	200	0.04	57.8	8.5	321	0.827	1.453
残	—	—	132.6	37.8	82	0.861	1.467

表7 無酸素抽出物分析